



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102574693 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201080035044. 8

大久保达也 下嶋敦

(22) 申请日 2010. 05. 18

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(30) 优先权数据

2009-185014 2009. 08. 07 JP

代理人 顾晋伟 张耀宏

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 02. 07

(51) Int. Cl.

C01B 37/00(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/058367 2010. 05. 18

(56) 对比文件

CN 1715184 A, 2006. 01. 04,

CN 1865136 A, 2006. 11. 22,

JP 特开 2009-40967 A, 2009. 02. 26,

CN 1486929 A, 2004. 04. 07,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/016277 JA 2011. 02. 10

审查员 李文涛

(73) 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

专利权人 国立大学法人东京大学

(72) 发明人 矢部裕城 山木健之 干川康人

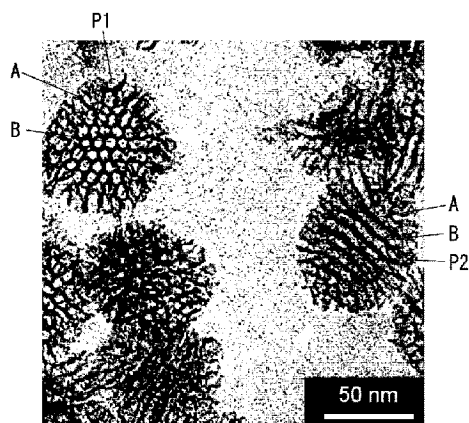
权利要求书2页 说明书16页 附图11页

(54) 发明名称

中孔二氧化硅细颗粒的制备方法、中孔二氧化硅细颗粒、中孔二氧化硅细颗粒的液体分散体、含中孔二氧化硅细颗粒的组合物和含中孔二氧化硅细颗粒的模制品

(57) 摘要

公开了能够提供在更高强度与诸如低反射率(低-n)、低介电常数(低-k)和低热导率之类的性能之间具有良好平衡的模制品的中孔二氧化硅细颗粒。该中孔二氧化硅细颗粒通过包括表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的制备步骤和将表面活性剂复合二氧化硅细颗粒制成中孔二氧化硅细颗粒的方法制备。在二氧化硅细颗粒的制备步骤中,将表面活性剂、水、碱、含疏水部分的添加剂(包括用于增大胶束体积的疏水部分)与二氧化硅源混合,由此制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒。在中孔颗粒形成步骤中,将表面活性剂复合二氧化硅细颗粒与酸和有机硅化合物混合,由此除去表面活性剂复合二氧化硅细颗粒中所含的表面活性剂和含疏水部分的添加剂,并且在每个二氧化硅细颗粒表面提供有机官能团。每个中孔二氧化硅细颗粒都包括在内部的中孔,并且在表面被有机官能团改性。



1. 一种中孔二氧化硅细颗粒的制备方法,所述颗粒通过包括如下的工艺制备:

表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的制备步骤,其中将表面活性剂、水、碱、含疏水部分的添加剂与二氧化硅源混合,由此制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒,所述添加剂包括用于增大胶束体积的疏水部分;和

中孔颗粒形成步骤,其中将所述表面活性剂复合二氧化硅细颗粒与酸和分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物混合,由此除去所述表面活性剂复合二氧化硅细颗粒中的表面活性剂和含疏水部分的添加剂,并且在每个二氧化硅细颗粒表面提供有机官能团。

2. 根据权利要求1的中孔二氧化硅细颗粒的制备方法,其中所述中孔颗粒形成步骤包括将酸和分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物混合到所述表面活性剂复合二氧化硅细颗粒制备步骤得到的包含表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的反应液体中的步骤。

3. 根据权利要求1的中孔二氧化硅细颗粒的制备方法,其中在所述的分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物中,分子中硅氧烷键的数目为1。

4. 根据权利要求2的中孔二氧化硅细颗粒的制备方法,其中在所述的分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物中,分子中硅氧烷键的数目为1。

5. 根据权利要求1至4中任一项的中孔二氧化硅细颗粒的制备方法,其中所述的分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物具有疏水性官能团,并且在所述中孔颗粒形成步骤中在二氧化硅细颗粒的表面提供疏水性官能团。

6. 根据权利要求5的中孔二氧化硅细颗粒的制备方法,其中包括六甲基二硅氧烷作为所述的分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物。

7. 根据权利要求5的中孔二氧化硅细颗粒的制备方法,其中所述的分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物具有含两个或更多个链接碳原子的烷基链。

8. 根据权利要求1至4中任一项的中孔二氧化硅细颗粒的制备方法,其中所述的分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物具有亲水性官能团,并且在所述中孔颗粒形成步骤中在二氧化硅细颗粒的表面提供亲水性官能团。

9. 根据权利要求1至4中任一项的中孔二氧化硅细颗粒的制备方法,其中所述的分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物具有反应性官能团,并且在所述中孔颗粒形成步骤中在二氧化硅细颗粒的表面提供反应性官能团。

10. 通过根据权利要求1的方法得到的中孔二氧化硅细颗粒。

11. 中孔二氧化硅细颗粒,其颗粒直径为100nm以下,每个颗粒内以等间隔提供有直径为3.5nm以上的多个中孔,而且其表面经由硅氧烷键被有机官能团改性,其中所述中孔二氧化硅细颗粒的颗粒表面提供有多个凸状部;

所述凸状部基本由氧化硅形成;

所述凸状部的突出高度为至少1nm但不超过30nm;

所述凸状部通过颗粒组分的突出来形成,并且具有与所述中孔的表面分开的壁表面;并且

所述多个凸状部在整个颗粒表面上形成为具有等间隔。

12. 一种中孔二氧化硅细颗粒的液体分散体,其包含分散在介质中的根据权利要求10或11的中孔二氧化硅细颗粒。

13. 一种包含中孔二氧化硅细颗粒的组合物,所述组合物包含在基体形成材料中的根

据权利要求 10 或 11 的中孔二氧化硅细颗粒。

14. 一种包含中孔二氧化硅细颗粒的模制品,其通过将根据权利要求 13 的包含中孔二氧化硅细颗粒的组合物模制得到。

中孔二氧化硅细颗粒的制备方法、中孔二氧化硅细颗粒、中孔二氧化硅细颗粒的液体分散体、含中孔二氧化硅细颗粒的组合物和含中孔二氧化硅细颗粒的模制品

技术领域

[0001] 本发明涉及中孔 (mesoporous) 二氧化硅细颗粒的制备方法、中孔二氧化硅细颗粒和利用所述中孔二氧化硅细颗粒获得的液体分散体、组合物和模制品。

背景技术

[0002] 常规地,具有中空结构的二氧化硅细颗粒如专利文献 1 所示的那种已知是提供低反射率 (低 $-n$) 和低介电常数 (低 $-k$) 的细颗粒。近来存在对更大空隙比以获得更高性能的需求。但是,难以降低中空二氧化硅细颗粒的外壳厚度,而且如果颗粒尺寸减小到 100nm 以下,空隙比很可能因结构原因而下降。

[0003] 在这些情况下,由于中孔二氧化硅细颗粒随颗粒尺寸减小而空隙比不可能因结构原因下降,因此它们具有作为用于低反射率 (低 $-n$)、低介电常数 (低 $-k$) 材料和低热导率材料的下一代高空隙比颗粒的前景。具有这些性能的模制品也可以通过将中孔二氧化硅细颗粒分散在树脂或其它基体形成材料中获得 (见专利文献 2-6)。

[0004] 为制备具有中孔二氧化硅细颗粒优异性能的模制品,该高空隙比的中孔二氧化硅细颗粒必须负载在模制品中。但是,在常规中孔二氧化硅细颗粒中空隙体积过低以致于如果中孔二氧化硅含量低,上述功能在模制品中不能获得,而如果中孔二氧化硅含量高,模制品的强度会降低。已有尝试去增大中孔二氧化硅细颗粒的空隙比。例如,在非专利文献 1 中通过添加苯乙烯等来加大中孔,从而增加颗粒的空隙比。但是,在这种方法中,中孔的形状和排列不规则,而模制品的强度可能因不得不解决颗粒强度的原因而下降。

[0005] [专利文献 1] 日本待审专利申请 No. 2001-233611

[0006] [专利文献 2] 日本待审专利申请 No. 2009-040965

[0007] [专利文献 3] 日本待审专利申请 No. 2009-040966

[0008] [专利文献 4] 日本待审专利申请 No. 2009-040967

[0009] [专利文献 5] 日本待审专利申请 No. 2004-083307

[0010] [专利文献 6] 日本待审专利申请 No. 2007-161518

[0011] [非专利文献 1] Microporous and Mesoporous Materials 120 (2009) 447-453

发明内容

[0012] 根据这些情况,本发明的目的是提供一种中孔二氧化硅细颗粒的制备方法,由此可以实现模制品的低反射率 (低 $-n$)、低介电常数 (低 $-k$) 和低热导率的优异性能以及改进强度。本发明的目的还在于提供中孔二氧化硅细颗粒,以及包含这些中孔二氧化硅细颗粒的液体分散体、组合物和模制品。

[0013] 为了解决上述问题,本发明构思如下。

[0014] 在本发明中孔二氧化硅细颗粒的制备方法中,通过包括如下的方法制备颗粒:表

面活性剂复合二氧化硅细颗粒的制备步骤,其中将表面活性剂、水、碱、含疏水部分的添加剂(包括用于增大胶束体积的疏水部分)与二氧化硅源混合,由此制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒;和中孔颗粒形成步骤,其中将表面活性剂复合二氧化硅细颗粒与酸和分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物混合,由此除去表面活性剂复合二氧化硅细颗粒中的表面活性剂和含疏水部分的添加剂,并且在每个二氧化硅细颗粒表面提供有机官能团。

[0015] 在本发明中,中孔颗粒形成步骤优选包括将酸和分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物混合到表面活性剂复合二氧化硅细颗粒制备步骤得到的包含表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的反应液体中的步骤。

[0016] 在前述分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物中,分子中硅氧烷键的数目优选 1。

[0017] 期望分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物具有疏水性官能团,以在中孔颗粒形成步骤中在二氧化硅细颗粒的表面提供疏水性官能团。在这种情况下,尤其期望包括六甲基二硅氧烷作为分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物。

[0018] 而且,分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物优选具有含两个或更多个链接碳原子的烷基链。

[0019] 而且,期望分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物具有亲水性官能团,以在中孔颗粒形成步骤中在二氧化硅细颗粒的表面提供亲水性基团。

[0020] 还期望分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物具有反应性官能团,以在中孔颗粒形成步骤中在二氧化硅细颗粒的表面提供反应性官能团。

[0021] 在本发明的中孔二氧化硅细颗粒中,通过前述中孔二氧化硅细颗粒的制备方法得到该颗粒。

[0022] 或者,本发明的中孔二氧化硅细颗粒是颗粒直径为 100nm 以下的颗粒,每个颗粒内以等间隔提供有多个直径为 3.5nm 以上的中孔,而且其表面被有机官能团改性。

[0023] 在这种情况下,中孔二氧化硅细颗粒的颗粒表面优选提供有多个凸状部。

[0024] 这些凸状部优选基本由氧化硅形成。

[0025] 这些凸状部的突出高度优选至少 1nm 但不超过 30nm。

[0026] 本发明的中孔二氧化硅细颗粒液体分散体包含分散在介质中的前述中孔二氧化硅细颗粒。

[0027] 本发明的含中孔二氧化硅细颗粒的组合物包含含在基体形成材料中的前述中孔二氧化硅细颗粒。

[0028] 本发明的含中孔二氧化硅细颗粒的模制品通过将前述包含中孔二氧化硅细颗粒的组合物模制得到。

[0029] 利用本发明中孔二氧化硅细颗粒的制备方法,在表面活性剂复合二氧化硅细颗粒制备步骤中于碱性条件下水解烷氧基硅烷以形成二氧化硅细颗粒的过程中,通过表面活性剂作用在二氧化硅中形成胶束作为中孔的基础,并且由于含疏水部分的添加剂混入表面活性剂所形成的胶束中,因此胶束直径可以增加。在中孔颗粒形成步骤中,用酸提取出在二氧化硅中形成胶束的表面活性剂和胶束内部含疏水部分的添加剂并除去,同时分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物的硅氧烷键被酸断裂并活化,与颗粒表面的硅醇基缩合,从而允许颗粒表面被有机官能团改性。因此可以制备具有高空隙比的中孔二氧化硅细颗粒,这是因为所得颗粒中的中孔增大,而颗粒直径没有增加。颗粒表面还可以受到保护以免受水和酸,

因硅氧烷骨架水解造成中孔毁坏也可以抑制,而且由于中孔细颗粒表面覆有有机官能团,因此也可以防止颗粒彼此间聚集,从而显著提高在介质中的分散性。由于这种可高度分散、高空隙比的中孔二氧化硅细颗粒在以低于常规颗粒的量加入时可以赋予模制品性能,因此它们很少可能会减损模制品的强度。

[0030] 使用本发明的中孔二氧化硅细颗粒,由于中孔二氧化硅细颗粒的颗粒直径因上述制备方法减小,或者具有 100nm 以下的小颗粒直径,从而允许以高密度将细颗粒填充在尺寸约 100nm 的小空间中,因此它们可以用在半导体的层间绝缘膜和抗反射膜中,这些膜是要求高性能的薄膜,并可以提供具有薄膜的高品质产品。而且,由于前述制备方法获得大的中孔,或因为颗粒具有尺寸 3.5nm 以上的大的中孔,因此空隙比高,并且由于中孔还等间隔,因此强度得到保持,从而在相同颗粒中实现高空隙比和强度。

[0031] 利用本发明的中孔二氧化硅细颗粒的液体分散体,可以容易地获得低反射率(低 $-n$)、低介电常数(低 $-k$)和低热导率的添加剂。

[0032] 利用本发明包含中孔二氧化硅细颗粒的组合物,可以获得能够在通过膜成形或注射成型模制时容易地制备低反射率(低 $-n$)、低介电常数(低 $-k$)和低热导率的模制品的组合物。

[0033] 利用本发明的中孔二氧化硅细颗粒的模制品,可以获得低反射率(低 $-n$)、低介电常数(低 $-k$)和低热导率的模制品。而且,由于模制品中的中孔二氧化硅细颗粒可高度分散,因此它们均匀分布在基体中而没有不规则性,从而减小性能变化并提供高品质模制品,同时如果基体是透明的,模制品也可以制成透明的。

附图说明

[0034] 图 1 是作为本发明中孔二氧化硅细颗粒外观的一个例子,在实施例 2 得到的中孔二氧化硅细颗粒的 TEM 图像。

[0035] 图 2A 和 2B 是实施例 2 得到的中孔二氧化硅细颗粒的模型图,表示本发明中孔二氧化硅细颗粒的一个例子。

[0036] 图 3 是对比实施例 2 得到的中孔二氧化硅细颗粒的 TEM 图像。

[0037] 图 4A 和 4B 是观测对比实施例 2 的中孔二氧化硅细颗粒的模型图。

[0038] 图 5 是表示实施例 1 至 3 和对比实施例 1 和 2 得到的中孔二氧化硅细颗粒的孔直径分布的图。

[0039] 图 6 是表示实施例 1 和 2 和对比实施例 2 得到的中孔二氧化硅细颗粒的 X 射线衍射测量结果的图表。

[0040] 图 7 示出实施例 2 和 4 得到的中孔二氧化硅细颗粒的红外吸收谱。

[0041] 图 8 示出实施例 2 和 5 得到的中孔二氧化硅细颗粒的红外吸收谱。

[0042] 图 9 示出实施例 2 和 6 得到的中孔二氧化硅细颗粒的红外吸收谱。

[0043] 图 10 示出实施例 2 和 7 得到的中孔二氧化硅细颗粒的红外吸收谱。

[0044] 图 11 示出实施例 2 和 8 得到的中孔二氧化硅细颗粒的红外吸收谱。

[0045] 图 12 示出实施例 2 和 9 得到的中孔二氧化硅细颗粒的红外吸收谱。

[0046] 图 13 是表示实施例 A1 和 A2 和对比实施例 A2 和 A3 得到的抗反射膜的反射性的图。

[0047] 实施本发明的最佳方式

[0048] 下文解释本发明的实施方案。

[0049] [中孔二氧化硅细颗粒的制备]

[0050] 在本发明中孔二氧化硅细颗粒的制备方法中,第一步是“表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的制备步骤”,由此制备具有中孔的表面活性剂复合二氧化硅细颗粒,其中包含含疏水部分的添加剂的表面活性剂胶束作为模板存在。下一步是“中孔颗粒形成步骤”,其中除去表面活性剂复合二氧化硅细颗粒中的表面活性剂和含疏水部分的添加剂,并且在二氧化硅细颗粒表面提供有机官能团。

[0051] 在表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的制备步骤中,首先制备包含表面活性剂、水、碱、含疏水部分的添加剂(包括用于增大胶束体积的疏水部分)以及二氧化硅源的液体混合物。

[0052] 任何能够形成中孔二氧化硅细颗粒的合适二氧化硅源(硅化合物)都可以用作二氧化硅源。例子包括硅醇盐,具体例子包括四烷氧基硅烷如四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷。其中特别期望使用四乙氧基硅烷($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$),因为它允许容易地制备好的中孔二氧化硅细颗粒。

[0053] 二氧化硅源优选包含具有有机官能团的烷氧基硅烷。使用这种烷氧基硅烷可以由烷氧基甲硅烷基形成二氧化硅骨架,同时在细颗粒表面上设置有机官能团。由于这些有机官能团在细颗粒与树脂制成复合材料时与树脂反应形成化学键,因此容易制备增强模制品强度的中孔二氧化硅细颗粒。还可以通过用另外的有机分子等化学改性有机官能团来赋予中孔二氧化硅细颗粒以合适性质。

[0054] 具有有机官能团的烷氧基硅烷没有任何特别限制,可以是在用作二氧化硅源组分时能够生成表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的任何物质,而例子包括包含烷基、芳基、氨基、环氧基、乙烯基、异氰酸酯基、巯基、硫化物、脲基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基和苯乙烯基等作为有机基团的烷氧基硅烷。其中优选氨基,并且硅烷偶联剂如氨基丙基三乙氧基硅烷可以优选使用。经由氨基的表面改性可以例如通过与具有异氰酸酯基、环氧基、乙烯基、羰基、Si-H基等的改性剂反应来实现。

[0055] 阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂或三嵌段共聚物可以用作表面活性剂,但是期望使用阳离子表面活性剂。阳离子表面活性剂没有特别限制,但十八烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵、十二烷基三甲基溴化铵、癸基三甲基溴化铵、辛基三甲基溴化铵、己基三甲基溴化铵和其它季铵盐型阳离子表面活性剂尤其期望,因为它们允许容易地制备好的中孔二氧化硅细颗粒。

[0056] 二氧化硅源和表面活性剂的混合比没有特别限制,但是优选1:10至10:1的重量比。如果表面活性剂相对于二氧化硅源的量在该范围以外,产物结构可能较不规则,并且可能难以获得具有规则中孔排列的中孔二氧化硅细颗粒。

[0057] 含疏水部分的添加剂是具有疏水部分的添加剂,所述疏水部分具有增大如上述表面活性剂形成的胶束体积的作用。通过包含含疏水部分的添加剂,可以获得具有大的中孔的中孔二氧化硅细颗粒,因为该添加剂在烷氧基硅烷水解反应过程中结合到表面活性剂胶束的疏水部分时会增大胶束体积。含疏水部分的添加剂没有特别限制,但是其中整个分子疏水性的例子包括烷基苯、长链烷烃、苯、萘、蒽、环己烷等,而其中分子的部分疏水性的例

子包括嵌段共聚物等,而甲苯、乙苯、异丙苯和其它烷基苯特别期望,因为它们容易结合到胶束中并更可能加大中孔。而且,如下讨论的,使用甲苯,容易在细颗粒表面上形成凸状部。

[0058] 在制备中孔材料时加入疏水性添加剂以加大中孔的技术在现有文献 J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10834-10843 和 Chem. Mater. 2008, 20, 4777-4782 中有描述。但是,在本发明的制备方法中,利用如上述那些的方法通过加大中孔获得具有更高空隙比的中孔二氧化硅细颗粒,同时保持细颗粒具有适合精密设备的良好分散性。

[0059] 含疏水部分的添加剂在液体混合物中的量优选相对于表面活性剂的物质量(或其摩尔量)的至少 3 倍。由此可以获得足够尺寸的中孔,并容易制备空隙比更高的细颗粒。如果含疏水部分的添加剂的量小于表面活性剂摩尔量的 3 倍,中孔可能不够大。但是如果包含过量含疏水部分的添加剂,过量的含疏水部分的添加剂将不会结合到胶束中,也不可能显著影响细颗粒反应,因此尽管含疏水部分的添加剂的量没有特定上限,但从水解反应效率角度看优选不超过表面活性剂量的 100 倍。优选至少 3 倍但不超过 50 倍。

[0060] 液体混合物优选包含醇。通过在液体混合物中包含醇,可以在聚合二氧化硅源时控制聚合物的尺寸和形状,产生接近球形并且尺寸均一的细颗粒。特别在具有有机官能团的烷氧基硅烷用作二氧化硅源时,颗粒的尺寸和形状很可能不规则,因此在这种情况下通过包含醇可以防止因有机官能团造成的形状偏差等,并使颗粒的尺寸和形状标准化。

[0061] 根据现有文献 Microporous and Mesoporous Materials 93(2006), 190-198, 使用各种醇可以制备不同形状的中孔二氧化硅细颗粒。但是,在该文献的方法中,中孔不够大,不能形成具有高空隙比的细颗粒。相反在本发明中,尽管在醇加入如上述混合物中时颗粒生长得到抑制,但仍可以获得具有大的中孔的细颗粒。

[0062] 醇没有特别限制,但具有两个或更多个羟基的多元醇是良好控制颗粒生长所期望的。可以使用合适的多元醇,但优选例如乙二醇、丙三醇、1,3-丁二醇、丙二醇、聚乙二醇等。醇的混合量没有特别限制,但优选二氧化硅源的约 1000 至 10,000 质量%。

[0063] 接下来,在表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的制备步骤中,将液体混合物混合并搅拌以制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒。混合和搅拌引起二氧化硅源在碱作用下发生水解反应,从而使混合物聚合。在制备前述液体混合物中,也可以通过将二氧化硅源加入包含表面活性剂、水、碱和含疏水部分的添加剂的液体混合物来制备液体混合物。

[0064] 适于合成表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的无机或有机碱可以用作反应中的碱。其中优选铵(含氮碱)或胺类碱,并且特别期望使用高反应性的氨。当使用氨时,安全考虑优选氨水。

[0065] 液体混合物中二氧化硅源与分散溶剂(包括水和某些情况下醇)的混合比优选对于每 1 重量份通过二氧化硅源水解得到的缩合化合物 5-1000 重量份分散溶剂。如果分散溶剂的量小于此,二氧化硅源可能太浓,从而增加反应速率并使得难以稳定形成规则的中孔结构。另一方面,如果分散溶剂的量大于此范围,中孔二氧化硅细颗粒的产率可能非常低,而这对于制备而言不实用。

[0066] 一旦在表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的制备步骤中已制得表面活性剂复合二氧化硅细颗粒,即在中孔颗粒形成步骤中从表面活性剂复合二氧化硅细颗粒中除去表面活性剂和含疏水部分的添加剂,并同时在二氧化硅细颗粒的表面提供有机官能团。此处“同时”指在同一工艺中。除去表面活性剂和含疏水部分的添加剂腾出中孔,从而得到中孔二氧

化硅细颗粒。一种除去构成表面活性剂复合二氧化硅细颗粒模板的表面活性剂和含疏水部分的添加剂的方法是通过在使模板分解的温度下焙烧表面活性剂复合二氧化硅细颗粒,但在本中孔颗粒形成步骤中通过酸提取除去模板。而且,通过将酸与分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物混合,可以通过断裂反应使有机硅化合物的硅氧烷键活化,由此该活化的有机硅化合物与通过除去模板暴露在二氧化硅表面的反应性硅醇基结合,从而用有机官能团改性二氧化硅细颗粒的表面。也就是说,具有有机官能团的硅经由硅氧烷键引到二氧化硅细颗粒的表面,从而通过硅烷基化引入该有机官能团。这种有机官能团的引入起到覆盖颗粒表面的作用,保护它们免受酸作用,防止中孔被酸破坏,并抑制因颗粒间硅醇基缩合而可能发生的颗粒聚集。

[0067] 分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物没有任何特别限制,可以是其中分子中的硅氧烷键被酸断裂的任何化合物。优选地,有机硅化合物的有机官能团部分不被酸分解。这种具有硅氧烷键的有机硅化合物的例子包括具有引入作为有机基团的甲基的硅油和所引入的有机基团不是甲基的改性硅油。不是甲基的官能团的例子包括具有两个或更多个链接碳原子的烷基、芳基、羧基、甲醇基、氨基、环氧基、烯基、巯基、硫化物、脲基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基、苯乙烯基、羟烷基和聚醚基团,以及包括具有取代烃中氢的氟的这些官能团(氟化有机基团)的官能团。

[0068] 在优选实施方案中,分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物具有疏水性官能团。在这种情况下,二氧化硅细颗粒的表面在中孔颗粒形成步骤中可以提供有疏水性官能团。也就是说,疏水性官能团是对水具有低亲合性的官能团,例如具有小电子偏压和低极性的官能团或已氟化的有机官能团,并且疏水性官能团可以借助有机硅化合物的疏水性官能团排列在颗粒表面上,由此提高在疏水性分散介质和树脂中的分散性。疏水性官能团没有特别限制,只要它是疏水性有机官能团或在官能团中具有小电子偏压的其它官能团或氟化有机官能团,例子包括烷基、芳基、苯乙烯基和氟代烷基等。

[0069] 在优选实施方案中,分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物具有亲水性官能团。在这种情况下,二氧化硅细颗粒的表面在中孔颗粒形成步骤中可以提供有亲水性基团。也就是说,亲水性官能团是具有大电子偏压和高极性的官能团或其它对水具有高亲合性的官能团,并且亲水性基团可以借助有机硅化合物的亲水性官能团排列在颗粒表面上,由此提高在亲水性分散介质和树脂中的分散性。亲水性官能团没有特别限制,只要它是在官能团中具有大电子偏压和高极性的官能团或其它对水具有高亲合性的官能团,例子包括羧基、甲醇基、氨基、环氧基、烯基、巯基、硫化物、脲基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基、羟烷基和聚醚基团,以及其中这些高极性官能团已取代部分低极性官能团的那些。

[0070] 在分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物中,硅氧烷键的数目优选 1。在这种情况下,因为一个活性部分保留在硅氧烷键被酸断裂并活化之后的经断裂活化的化合物中,所以鲜有有机硅化合物例如在存在多个活性部分时发生自身聚合的风险,并且有机官能团更可能均匀覆盖颗粒表面。

[0071] 分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物也可以包括六甲基二硅氧烷。在这种情况下,甲基可以通过六甲基二硅氧烷排列在颗粒表面上。由于使用六甲基二硅氧烷,加到颗粒表面的三甲基甲硅烷基的空间位阻小,所以甲基可以有效引入到颗粒表面上。

[0072] 分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物也可以具有含两个或更多个链接碳原子的

烷基链。在这种情况下,由于含两个或更多个链接碳原子的烷基链被引入到颗粒表面上,颗粒在分散介质和树脂中的分散性可以因颗粒间烷基链的排斥而提高。链接碳原子的数目没有特别上限,但就在反应体系中容易使用而言优选 30 或更少个碳原子。

[0073] 分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物也可以具有反应性官能团。这允许反应性官能团排列在颗粒表面上,与树脂材料形成化学键并允许制备强度高的模制品。反应性官能团没有特别限制,但例子包括羧基、甲醇基、氨基、环氧基、烯基、巯基、硫化物、脲基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基和羟烷基等。

[0074] 对于分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物,中孔颗粒形成步骤也可以使用具有不同有机官能团的多种化合物来进行。将不同性质的有机官能团混合在一起允许将多种类型的有机官能团引入到细颗粒表面上,使得能够控制中孔二氧化硅细颗粒表面的反应性和颗粒在介质中的分散性。两性细颗粒可以通过将亲水性有机官能团和疏水性有机官能团引入到细颗粒的表面上来获得,从而允许分散在各种介质中。

[0075] 与分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物混合的酸可以是具有断裂分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物作用的任何酸,例如可以使用盐酸、硝酸、硫酸、氢溴酸等。酸优选以使反应液体的 pH 小于 7 的方式混入,以加快表面活性剂提取和分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物的断裂。

[0076] 在混合酸和分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物时,优选使用合适的溶剂。使用溶剂促进混合。优选使用两性醇作为溶剂,以协调亲水性二氧化硅纳米颗粒和分子中具有硅氧烷键的疏水性有机硅化合物。例如,可以使用异丙醇。

[0077] 酸与分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物之间的反应可以在表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成反应所产生的液体中进行,直接利用该反应液即可。这意味着不需要从表面活性剂复合二氧化硅细颗粒合成之后的液体中分离并收集颗粒,并且因为可以省略分离和收集步骤而可以简化制备工艺。除去表面活性剂和含疏水部分的添加剂并用有机官能团改性的操作可以使用反应后的液体混合物进行,由此简化中孔二氧化硅细颗粒的制备,而且实现中孔二氧化硅细颗粒生产效率的显著提高。而且由于没有分离和收集步骤,因此表面活性剂复合二氧化硅细颗粒可以在不引起聚集下均匀反应,并且可以获得细颗粒态的中孔二氧化硅细颗粒。

[0078] 在中孔颗粒形成步骤中,酸与分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物可以混合到表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的反应液体中,并在约 40–150℃ 下加热搅拌约 1 分钟至 50 小时,由此由酸从中孔提取出表面活性剂,同时由酸引起分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物的断裂反应,激活该键,并用有机官能团改性中孔和颗粒表面。

[0079] 表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的表面优选具有当与酸和分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物混合时不会甲硅烷化的官能团。由于不会甲硅烷化的官能团保留在中孔二氧化硅细颗粒的表面上,因此中孔二氧化硅细颗粒的表面可以容易地用与这些官能团反应的物质处理或与这种物质形成化学键。因此容易完成其中通过中孔二氧化硅细颗粒与形成基体的树脂中的官能团之间的反应形成化学键的表面处理反应。这种官能团可以通过在表面活性剂复合二氧化硅细颗粒制备步骤中的二氧化硅源中包括它们来获得。

[0080] 在与酸和分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物混合时不会甲硅烷化的官能团没有特别限制,但优选氨基、环氧基、乙烯基、异氰酸酯基、巯基、硫化物、脲基、甲基丙烯酰氧

基、丙烯酰氧基或苯乙烯基等。

[0081] 在中孔颗粒形成步骤制得的中孔细颗粒可以通过离心、过滤等收集,然后分散在介质中,或通过渗析等经过介质交换并用在液体分散体、组合物或模制品中。

[0082] [中孔二氧化硅细颗粒]

[0083] 中孔二氧化硅细颗粒通过上述方法获得,优选具有 100nm 以下的颗粒直径。因此,它们可以容易地混入要求低反射率(低 $-n$)、低介电常数(低 $-k$)和低热导率的设备结构中,并且细颗粒可以紧密地填充在设备内。如果中孔二氧化硅细颗粒的直径大于此范围,它们可能不能高度填充。中孔二氧化硅细颗粒的颗粒直径的下限有效为 10nm。颗粒直径优选 20-70nm。

[0084] 中孔的孔直径优选 3.5nm 以上,并且多个中孔优选形成为在每个中孔细颗粒的内部具有等间隔。由于中孔等间隔隔开,在含该中孔细颗粒的组合物模塑时强度不会受影响,而当中孔非均匀分布时会发生,因此在实现足够高空隙比的同时可以保持均匀强度。如果中孔的直径小于 3.5nm,可能不能得到足够的空隙。中孔直径优选不超过 10nm。如果中孔直径大于此,空隙可能太大,使得颗粒更易碎并减损模制品的强度。中孔直径优选 4.0nm 以上。在此等间隔并不表示完全等间隔,这些孔在 TEM 观测中看起来呈基本相同间距即足矣。

[0085] 除了颗粒内具有中孔以外,中孔二氧化硅细颗粒优选在颗粒表面上具有多个凸状部。中孔是通常存在于中孔二氧化硅细颗粒中的孔,它们赋予二氧化硅细颗粒多孔结构,这使得它们成为低反射率和低介电常数的材料,但是除了中孔以外通过提供凸状部可以实现更大的密度和更大的空隙比。

[0086] 凸状部通过使颗粒表面上的部分颗粒组分突出来形成,并且形成凸状部侧的壁表面与形成中孔的表面分开。凸状部可以成型为平顶突出,或突出的端部可以是点或线。也就是说,它们可以呈现圆柱形、棱镜形、圆锥形、金字塔形或其它合适形状,只要它们突出在颗粒表面上。为实现高空隙比期望多个凸状部。多个凸状部可以形成在颗粒表面的部分上,或可以形成在整个表面上,但优选形成在整个表面上以实现高空隙比。而且,凸状部优选在整个表面上形成为具有等间隔。凸状部的壁表面与开向外的中孔壁表面可以连续或不连续。当表面连续时,中孔与凸状部之间的边界优选可区分,这是因为壁的角度变化或因为材料性质不同等。由此,可以实现简单通过增加中孔的直径或深度而不能获得的高空隙比。

[0087] 凸状部的突出高度优选至少 1nm 但不超过 30nm。如果凸状部的突出高度在此范围内,凸状部更可能彼此缠绕,并且当将它们紧密填充在模制品中时通过使凸状部彼此接触可以提高强度和空隙比。如果凸状部的突出高度小于 1nm,它们不可能彼此缠绕。另一方面,如果高度超过 30nm,凸状部可能在结构上抑制细颗粒的填充,并且不可能填充高密度的细颗粒。特别在颗粒直径为 100nm 以下的情况,如果凸状部的突出高度在此范围内可以实现高得多的空隙比和大得多的强度。

[0088] 凸状部优选由有机化合物、无机氧化物或金属化合物或这些的复合材料制成,并且尤其优选主要由氧化硅形成。中孔二氧化硅细颗粒主要由二氧化硅(二氧化硅或其它氧化硅)制成,因此通过主要由氧化硅制成凸状部,使得凸状部的材料强度接近中孔二氧化硅细颗粒主体的材料强度。因此,即使中孔二氧化硅细颗粒的凸状部在模制过程中彼此缠绕,它们也不会导致压碎和其它结构损害,并且容易实现模制后的高空隙比。

[0089] 因此,当中孔细颗粒结构除了包括细颗粒内的中孔之外,还包括在细颗粒表面上

且壁表面与中孔表面分开的凸状部时,在中孔二氧化硅细颗粒以高密度与基体树脂复合时,或换句话说在中孔二氧化硅细颗粒以高密度排列在基体中时,中孔二氧化硅细颗粒的凸状部与相邻中孔二氧化硅细颗粒的凸状部缠绕。凸状部相互接触,在颗粒间形成与中孔空隙隔开的新的中孔。凸状部间的这种接触连接多个中孔二氧化硅细颗粒。由此模制品的强度可以增加,同时还提高空隙比。

[0090] 在中孔二氧化硅细颗粒上形成凸状部的方法没有特别限制,但是在上述中孔二氧化硅细颗粒的制备方法中,可以通过使用三甲苯作为含疏水部分的添加剂而在颗粒表面上形成凸状部。不仅三甲苯容易结合到胶束内以有效增大胶束体积,而且认为每个颗粒最外层的二氧化硅中孔壁被水解过程的增大胶束作用分裂开,由此在颗粒表面上形成突出结构。

[0091] 中孔二氧化硅细颗粒的表面被有机官能团改性。这些有机官能团通过如上述中孔颗粒形成步骤中所用的有机硅化合物引入。引入有机官能团可以增强诸如分散性和反应性之类的效果。

[0092] 期望使中孔二氧化硅细颗粒表面改性的有机官能团是疏水性官能团。由此可以改善在液体分散体情况下在溶剂中的分散性,或在组合物情况下在树脂中的分散性。由此可以获得颗粒均匀分散在其中的模制品。当如上述中孔二氧化硅细颗粒具有凸状部时,颗粒具有更大的表面积,并且当它们在液体分散体等中变得缠绕时更可能因硅醇(Si-OH)基缩合而聚集。通过使颗粒表面疏水性可以控制聚集并改善分散性。而且,当以高密度模制时,水分可以在模制过程中或之后渗入中孔和其它孔,以致于减损产品质量。疏水性官能团防止水分吸附,从而得到高品质模制品。

[0093] 疏水性官能团没有特别限制,但例子包括诸如甲基、乙基、丁基和其它烷基、苯基和其它芳基、以及这些基团的氟取代基团等之类的疏水性官能团。优选地,这些疏水性官能团遍布中孔和凸状部的表面。因此可以有效地使得颗粒更具疏水性并提高分散性。

[0094] 还期望使中孔二氧化硅细颗粒表面改性的有机官能团是亲水性官能团。由此可以改善在高极性溶剂中的分散性,并获得颗粒均匀分散在其中的使用高极性溶剂或树脂的组合物或模制品。

[0095] 还期望给中孔二氧化硅细颗粒或其表面提供反应性官能团。反应性官能团一般指与形成基体的树脂反应的官能团。细颗粒上的官能团可以通过与形成基体的树脂反应形成化学键,由此提高模制品的强度。而且,当中孔二氧化硅细颗粒具有凸状部时,这些凸状部增加中孔二氧化硅细颗粒的表面积,于是更多树脂接触表面积增大的中孔二氧化硅细颗粒以形成化学键。由此,化学键的量增加,树脂与颗粒更紧粘合在一起,从而提供增大的强度。

[0096] 反应性官能团没有特别限制,但优选氨基、环氧基、乙烯基、异氰酸酯基、巯基、硫化物、脲基、甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基或苯乙烯基等。具有这些官能团,可以通过与树脂形成化学键增加粘合。

[0097] [液体分散体、组合物、模制品]

[0098] 中孔二氧化硅细颗粒的液体分散体可以通过将前述中孔二氧化硅细颗粒分散在介质中制备。由于中孔二氧化硅细颗粒均匀分散在该中孔二氧化硅细颗粒的液体分散体中的介质中,因此容易得到具有低反射率(低-n)、低介电常数(低-k)和低热导率性能的添加剂。

[0099] 液体分散体中所用的介质没有特别限制,但例子包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇和其它醇、二乙醚、二丁醚、四氢呋喃、二氧杂环乙烷和其它醚、己烷、庚烷、辛烷和其它脂族烃、苯、甲苯、二甲苯和其它芳烃、乙酸乙酯、乙酸丁酯和其它酯、甲乙酮、甲基异丁基酮和其它酮、二氯甲烷、氯仿和其它卤代烃等。

[0100] 中孔二氧化硅细颗粒的组合物可以通过在基体形成材料中包含前述中孔二氧化硅细颗粒得到。具有低反射率(低 n)、低介电常数(低 k) 和低热导率性能的模制品可以用该中孔二氧化硅细颗粒的组合物容易地制备。由于中孔二氧化硅细颗粒均匀分散在该组合物中的基体形成材料中,所以可以制备均匀的模制品。

[0101] 基体形成材料没有任何特别限制,可以是不减损中孔二氧化硅细颗粒的分散性的任何材料,例子包括聚酯树脂、丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯树脂、氯乙烯树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、氟树脂、硅酮树脂、丁缩醛树脂、酚树脂、乙酸乙烯酯树脂等,它们还可以是可紫外固化树脂、热固性树脂、可电子束固化树脂、乳液树脂、水溶性树脂或亲水性树脂、这些树脂的混合物、这些树脂的共聚物或改性形式、或烷氧基硅烷或其它可水解硅化合物等。如果需要添加剂也可以添加到组合物中。添加剂的例子包括发光材料、导电材料、颜色形成材料、荧光材料、粘度调节材料、树脂固化剂、树脂固化促进剂等。

[0102] 中孔二氧化硅细颗粒的模制品可以利用前述中孔二氧化硅细颗粒的组合物通过模制得到。因此可以得到具有低反射率(低 n)、低介电常数(低 k) 和低热导率性能的模制品。而且,由于中孔二氧化硅细颗粒具有好的分散性,因此这些颗粒均匀排列在模制品的基体中,从而得到性能很少变化的模制品。

[0103] 包含中孔二氧化硅细颗粒的模制品的制备方法没有特别限制,只要能够将含中孔二氧化硅细颗粒的组合物成形为任何形状,例子包括印刷、涂布、挤出成型、真空成型、喷涂成型、层合成型、转印成型、发泡成型等。

[0104] 当涂布在基底表面上时,该方法也没有特别限制,而是可以选择各种普通涂布方法如刷涂、喷涂、浸渍(浸涂)、辊涂、流涂、幕涂、刮涂(knife coating)、旋涂、桌涂(table coating)、板材涂布、翻页涂布(leaf coating)、模压涂布(die coating)、棒式涂布(bar coating)、刮涂(doctor blade coating)等。诸如切割或蚀刻的方法可以用来将工件制成所需形状。

[0105] 在模制品中,中孔二氧化硅细颗粒优选具有与基体形成材料的化学键。这允许中孔二氧化硅细颗粒更强粘合到树脂上。此外,当中孔二氧化硅细颗粒具有凸状部时,它们的表面积增加,并且当中孔二氧化硅设置在树脂中时更多化学键形成在细颗粒表面上,从而增加中孔二氧化硅细颗粒与树脂间的粘合强度,由此进一步提高模制品的强度。

[0106] 化学键的结构没有特别限制,只要官能团起到在中孔二氧化硅细颗粒和基体形成材料表面上化学键合它们的作用,但如果一侧具有氨基,另一侧优选具有异氰酸酯基、环氧基、乙烯基、羰基或 Si-H 基等,并且在这种情况下化学键可以容易地通过化学反应形成。

[0107] 当中孔二氧化硅细颗粒具有凸状部时,颗粒优选在模制品中连接。这表示多个中孔二氧化硅细颗粒表面彼此接触,将颗粒连接在一起。由此可以在强度没有任何损失的情况下通过颗粒间的凸状部缠绕形成孔,从而得到更高空隙比的模制品。在这种情况下,如果细颗粒以 10 体积%以上的量包含在模制品中,凸状部更可能缠绕。但是,如果细颗粒所占体积比超过 80 体积%,基体形成材料的量将低得多,使得难以通过树脂与细颗粒之间的

结合形成复合材料,并可能减损模制品的强度,所以细颗粒的体积百分比优选 80 体积%以下。

[0108] 中孔二氧化硅细颗粒优选通过化学键连接。由此可以通过颗粒间的凸状部缠绕形成孔,同时模制品的强度通过化学键提高,从而得到强度高且具有高空隙比的模制品。化学键通过细颗粒表面上的官能团的化学反应形成。官能团类型和反应类型没有特别限制,但可以使用反应性官能团例如上述那些。

[0109] 模制品优选提供有高透明度、低介电常数、低反射率和低热导率中的一种或两种或更多种性能。如果模制品提供高透明度、低介电常数、低反射率和低热导率中的任一种性能,可以制备高品质设备。如果提供这些性能中的两种或更多种,可以获得多功能模制品,使得可以制备要求多功能的设备。也就是说,含中孔二氧化硅细颗粒的模制品具有优异的均匀性、高透明度、低反射率(低-n)、低介电常数(低-k)和低热导率。

[实施例]

[0110] 下面利用实施例详细解释本发明。

[0111] [中孔二氧化硅细颗粒的制备]

[0112] (实施例 1)

[0113] 表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成 :

[0114] 将 120g H_2O 、5.4g 25 % NH_3 水溶液、20g 乙二醇、1.2g 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、13.43g 1,3,5- 三异丙苯 (TIPB) (TIPB/CTAB 质量比 = 20)、1.29g TEOS 和 0.23g γ - 氨丙基三乙氧基硅烷混合在具有连接的冷却管、搅拌器和温度计的单独烧瓶中,60℃下搅拌 4 小时,以制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒。

[0115] 中孔颗粒形成步骤和液体分散体的制备 :

[0116] 将 30g 异丙醇、60g 5N-HCl 和 26g 六甲基二硅氧烷在 72℃下混合并搅拌,加入前述表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成反应溶液、搅拌并回流 30 分钟。这些操作起到从表面活性剂复合二氧化硅细颗粒中提取出表面活性剂和含疏水部分的添加剂的作用,以得到具有三甲基甲硅烷化颗粒表面的中孔二氧化硅细颗粒。

[0117] 在三甲基甲硅烷化后,将溶液在 20,000rpm 下离心 20 分钟以除去液体。将乙醇加入沉淀出的固相中,用摇动器摇动在乙醇中的颗粒以清洗中孔二氧化硅细颗粒。这在 20,000rpm 下离心 20 分钟以除去液体并得到中孔二氧化硅细颗粒。

[0118] 将 3.8g 异丙醇加入 0.2g 所得中孔二氧化硅细颗粒中,然后用摇动器再分散以得到分散在异丙醇中的中孔二氧化硅细颗粒。中孔二氧化硅细颗粒的颗粒直径基于 TEM 观测为约 60nm。该液体分散体即使在 3 个月后也没有表现出沉淀,从而证实分散性得到保持。

[0119] (实施例 2)

[0120] 在与实施例 1 相同的条件下制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒,不同之处在于使用 1.58g 1,3,5- 三甲苯 (TMB) (TMB/CTAB 质量比 = 4),而不是 13.43g 1,3,5- 三异丙苯 (TIPB) (TIPB/CTAB 质量比 = 20),并且提取出模板(表面活性剂和含疏水部分的添加剂)以得到具有三甲基甲硅烷化表面的中孔二氧化硅细颗粒。当在与实施例 1 相同的条件下洗涤颗粒并将其分散在异丙醇中时,它们即使在 3 个月后也没有表现出沉淀,从而证实分散性得到保持。中孔二氧化硅细颗粒的颗粒直径基于 TEM 观测为约 50nm。

[0121] (实施例 3)

[0122] 在与实施例 2 相同的条件下制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成液体,不同之处在于不加入乙二醇,并且提取出模板(表面活性剂和含疏水部分的添加剂)以得到具有三甲基甲硅烷化表面的中孔二氧化硅细颗粒。当在与实施例 1 相同的条件下洗涤颗粒并将其分散在异丙醇中时,它们即使在 3 个月后也没有表现出沉淀,从而证实分散性得到保持。中孔二氧化硅细颗粒的颗粒直径基于 TEM 观测为约 60nm。

[0123] (实施例 4)

[0124] 在与实施例 2 相同的条件下制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成液体,不同之处在于在中孔颗粒形成步骤中使用 39.3g 六乙基二硅氧烷而不是 26g 六甲基二硅氧烷,并且随后提取出模板以得到中孔二氧化硅细颗粒。当在与实施例 1 相同的条件下使用 1-丁醇而不是异丙醇洗涤中孔二氧化硅细颗粒并将其分散在 1-丁醇中时,它们即使在 3 个月后也没有表现出沉淀,从而证实分散性得到保持。

[0125] (实施例 5)

[0126] 在与实施例 2 相同的条件下制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成液体,不同之处在于在中孔颗粒形成步骤中使用 57.4g 1,3-正辛基四甲基二硅氧烷而不是 26g 六甲基二硅氧烷,并且提取出模板以得到中孔二氧化硅细颗粒。当在与实施例 1 相同的条件下使用 1-丁醇而不是异丙醇洗涤中孔二氧化硅细颗粒并将其分散在 1-丁醇中时,它们即使在 3 个月后也没有表现出沉淀,从而证实分散性得到保持。

[0127] (实施例 6)

[0128] 在与实施例 2 相同的条件下制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成液体,不同之处在于在中孔颗粒形成步骤中使用 24.5g 1,3-二(3-羧丙基)四甲基二硅氧烷和 13g 六甲基二硅氧烷而不是 26g 六甲基二硅氧烷,并且提取出模板以得到中孔二氧化硅细颗粒。当在与实施例 1 相同的条件下洗涤中孔二氧化硅细颗粒并将其分散在异丙醇中时,它们即使在 3 个月后也没有表现出沉淀,从而证实分散性得到保持。

[0129] (实施例 7)

[0130] 在与实施例 2 相同的条件下制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成液体,不同之处在于在中孔颗粒形成步骤中使用 66.2g 二(十三氟-1,1,2,2-四氢辛基)四甲基二硅氧烷和 13g 六甲基二硅氧烷而不是 26g 六甲基二硅氧烷,并且提取出模板以得到中孔二氧化硅细颗粒。当在与实施例 1 相同的条件下洗涤中孔二氧化硅细颗粒并将其分散在异丙醇中时,它们即使在 3 个月后也没有表现出沉淀,从而证实分散性得到保持。

[0131] (实施例 8)

[0132] 在与实施例 2 相同的条件下制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成液体,不同之处在于在中孔颗粒形成步骤中使用 29.8g 1,3-二乙基四甲基二硅氧烷而不是 26g 六甲基二硅氧烷,并且提取出模板以得到中孔二氧化硅细颗粒。当在与实施例 1 相同的条件下洗涤中孔二氧化硅细颗粒并将其分散在 1-丁醇中时,它们即使在 3 个月后也没有表现出沉淀,从而证实分散性得到保持。

[0133] (实施例 9)

[0134] 在与实施例 2 相同的条件下制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成液体,不同之处在于在中孔颗粒形成步骤中使用 45.9g 1,3-二苯基四甲基二硅氧烷而不是 26g 六

甲基二硅氧烷,并且提取出模板以得到中孔二氧化硅细颗粒。当在与实施例 1 相同的条件下使用邻二甲苯而不是异丙醇洗涤中孔二氧化硅细颗粒,然后将其分散在邻二甲苯中时,它们即使在 3 个月后也没有表现出沉淀,从而证实分散性得到保持。

[0135] (对比实施例 1)

[0136] 在与实施例 2 相同的条件下制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成液体,不同之处在于在表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成中没有使用 1,3,5- 三甲苯。接着在与实施例 2 相同的条件下提取出模板,不同之处在于没有加入六甲基二硅氧烷,洗涤颗粒以得到中孔二氧化硅细颗粒。将这些中孔二氧化硅细颗粒分散在异丙醇中。3 天后在该液体分散体的下表面出现沉淀,表明颗粒聚集和分散性下降。这些中孔二氧化硅细颗粒的颗粒直径约 80nm。

[0137] (对比实施例 2)

[0138] 在与实施例 2 相同的条件下制备表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成液体,不同之处在于在表面活性剂复合二氧化硅细颗粒的合成中没有使用 1,3,5- 三甲苯,提取出模板,洗涤颗粒以得到具有三甲基甲硅烷化表面的中孔二氧化硅细颗粒。将这些中孔二氧化硅细颗粒分散在异丙醇中。这些中孔二氧化硅细颗粒的颗粒直径约 80nm。

[0139] [中孔二氧化硅细颗粒的结构比较]

[0140] 将实施例 1 至 9 和对比实施例 1 和 2 的中孔二氧化硅细颗粒在 150℃ 下热处理 2 小时以得到干粉末,接着对干粉末进行氮吸附测量、X- 射线衍射分析和 FT-IR 测量。

[0141] (氮吸附测量)

[0142] 利用 Autosorb-3 (Quantachrome Co.) 计算吸附等温线。通过 BJH 分析方法获得孔直径分布。实施例 1 至 3 和对比实施例 1 和 2 的结果示于图 5。由该图表分布确定的孔直径示于表 1。

[0143] 实施例 1 的颗粒的峰顶 (peak top) 孔直径为约 3.6nm,而实施例 2 和 3 的颗粒的峰顶孔直径各自为约 5nm。对比实施例 1 和 2 的颗粒的峰顶孔直径各自为约 2.5nm。也就是说,证实这些实施例颗粒的孔直径大于对比实施例的颗粒。就孔体积而言,实施例 1 至 3 的中孔二氧化硅细颗粒的总孔体积与对比实施例 1 和 2 的中孔二氧化硅细颗粒的总孔体积之间的差异没有孔直径的差异那么大,这证实颗粒具有更高的空隙比。

[0144] 在实施例 2 和 3 中,孔直径分布峰形的左右对称性低,特别是峰右侧(其中孔直径更大)的孔体积大于峰左侧(其中孔直径更小)。当孔分布以这种方式缺少规则性(左右对称性)时,这意味着存在多种类型的孔。证实中孔二氧化硅细颗粒干粉末具有不是颗粒内部均一中孔的孔。这些不是中孔的孔是因细颗粒表面上所形成的凸状部缠绕而形成在中孔二氧化硅细颗粒之间的孔。实施例 4 至 9 的结果与实施例 2 大致相同。

[0145] [表 1]

[0146]		孔直径(nm)	孔体积(cc/g)
	实施例 1	3.6	1.5
	实施例 2	5.0	1.9
	实施例 3	4.9	1.9
	对比实施例 1	2.5	1.2
	对比实施例 2	2.6	1.3

[0147] (X-射线衍射测量)

[0148] 使用 AXS M03X-HF(Bruker) 对实施例和对比实施例的中孔二氧化硅细颗粒进行 X-射线衍射测量。图 6 示出实施例 1-2 和对比实施例 2 的中孔二氧化硅细颗粒的测量结果。证实在实施例 1 至 9 和对比实施例 1 和 2 的所有中孔二氧化硅细颗粒中可归因于中孔规则结构的峰。实施例 1 至 9 的峰相比对比实施例 1 和 2 表现出低的角度偏移,表明伴随着中孔增大的表面分离的增加。实施例 4 至 9 的测量结果与实施例 2 大致相同。

[0149] (TEM 观测)

[0150] 使用 JEM 2000EXII(JEOL) 通过 TEM 观测实施例 2 和对比实施例 2 的中孔二氧化硅细颗粒的微结构。图 1 示出实施例 2 的 TEM 图像,图 3 示出对比实施例 2 的 TEM 图像。证实实施例 2 和对比实施例 2 的二维六边形结构,并证实实施例 2 的中孔 B 对比实施例 2 的大。而且,在实施例 2 的 TEM 图像中,证实中孔二氧化硅细颗粒表面上突出结构形成的凸状部 A 的存在。

[0151] 图 2 是实施例 2 的中孔二氧化硅细颗粒的观测模型图。图 2A 示出从中孔开口端看到的颗粒,对应于图 1 中的颗粒 P1。图 2B 示出从与中孔开口端垂直的方向看到的颗粒,颗粒绕图 2A 垂直方向上形成的轴旋转 90°,对应于图 1 中的颗粒 P2。由于各颗粒内部的中孔结构可以用透射显微镜观察,因此模型图看起来如所示。如该模型图所示,中孔 B 完全穿过颗粒内部,而凸状部 A 从颗粒表面向外突出。中孔 B 还规则地排列在颗粒内。实施例 2 的中孔二氧化硅细颗粒的中孔 B 以圆柱形穿过颗粒,并且在图 1 的 TEM 图像中,根据中孔 B 在颗粒中的取向,颗粒看起来不同。图 4A 和 4B 示出图 3 中的颗粒 Q1 和 Q2 的模型图。

[0152] 在实施例 2 中,凸状部的突出高度为约 5nm,证实凸状部是平面的或线状,厚度约 2nm。因此,证实当多个中孔二氧化硅细颗粒叠置时这些凸状部缠绕,形成不同于中孔的新孔。

[0153] (FT-IR 测量)

[0154] 使用 FT/IR-670Plus(JASCO) 测量实施例 1 至 9 的红外吸收谱以证实颗粒表面上的官能团。图 7 至 12 示出实施例 2 和实施例 4 至 9 得到的中孔二氧化硅细颗粒的红外吸收谱图。比较起见,每个吸收谱图都与实施例 2 已引入三甲基甲硅烷基的一起示出,并且每个吸收谱图都表现出特性吸收谱。实施例 1 和 3 的吸收谱图与实施例 2 大致相同。这些图表现出分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物的有机官能团的特性吸收谱,证实实施例 2 中的三甲基甲硅烷基,实施例 4 中的乙基,实施例 5 中 CH_2 峰增加,实施例 6 中 $\text{C}=\text{O}$ 峰增加,实施例 7 中 $\text{C}-\text{F}$,实施例 8 中乙烯基,实施例 9 中苯基。因此证实利用分子中具有硅氧烷键的有机硅化合物形成表面具有各种有机官能团的中孔二氧化硅细颗粒。

[0155] [抗反射膜的制备]

[0156] (实施例 A1)

[0157] 将实施例 2 制备的中孔二氧化硅细颗粒的异丙醇分散体与二氧化硅基体前体混合并复合 (complex),在玻璃基底上成形为膜以制备抗反射膜。

[0158] 硅酸甲酯低聚物 (MS51, Mitsubishi Chemical) 用作二氧化硅基体前体。将前述中孔二氧化硅细颗粒的异丙醇分散体加入前体溶液至中孔二氧化硅细颗粒 (作为固体) 与二氧化硅 (基于缩合化合物) 的质量比为 30/70,用异丙醇和痕量的丁基 Cellosolve 和乙酸丁酯将其稀释至总固含量为 2.3 质量%,以得到用于成膜的涂料液体。

[0159] 用刮涂机将该用于成膜的涂料液体施涂到最小反射率为 4.34 的玻璃基底上,在 120℃ 下干燥 5 分钟以形成约 100nm 厚的膜(抗反射膜)。

[0160] (实施例 A2)

[0161] 在与实施例 A1 用于制备抗反射膜的相同条件下将实施例 7 制备的中孔二氧化硅细颗粒的异丙醇分散体与二氧化硅基体前体混合并复合,并施涂到玻璃基底上以制备膜(抗反射膜)。

[0162] (对比实施例 A1)

[0163] 在与实施例 A1 用于制备抗反射膜的相同条件下将对比实施例 1 制备的中孔二氧化硅细颗粒的异丙醇分散体与二氧化硅基体前体复合,并施涂到玻璃基底上以制备膜。

[0164] (对比实施例 A2)

[0165] 在与实施例 A1 用于制备抗反射膜的相同条件下将对比实施例 2 制备的中孔二氧化硅细颗粒的异丙醇分散体与二氧化硅基体前体复合,并施涂到玻璃基底上以制备膜。

[0166] (对比实施例 A3)

[0167] 替代实施例 A1 用于制备抗反射膜的中孔二氧化硅细颗粒的异丙醇分散体,将中空二氧化硅的异丙醇分散溶胶(固体 20%,平均初级颗粒直径约 60nm,壳厚约 10nm,Shokubai Kasei Kogyo)与二氧化硅基体前体在与实施例 A1 用于制备抗反射膜的相同条件下复合,并施涂到玻璃基底上以制备膜。

[0168] [抗反射膜的比较]

[0169] 测量实施例 A1 和对比实施例 A1 至 A3 的膜(复合薄膜)的雾度、反射率值和机械强度,并评价膜性能。图 13 是表示实施例 A1、对比实施例 A2 和 A3 结果的图。为比较也示出玻璃基底和不含复合中孔二氧化硅细颗粒的膜的反射结果。其它结果概括于表 2 中。(5° 相对反射率)

[0170] 使用分光光度计(Hitachi “U-4100”)测量波长 380 至 800nm 下的反射率,并将该范围的最小值作为最小反射率给出。

[0171] (雾度)

[0172] 使用雾度仪(Nippon Denshoku “NDH 2000”)测量雾度。

[0173] (机械强度)

[0174] 用负载 250g 的 #0000 钢丝绒来回刮擦抗反射膜表面 10 次,并且如果抗反射膜上的印记数为 51 个以上,将膜定级为“×”;如果印记数为 11-50 个,将膜定级为“△”;如果印记数为 0-10 个,将膜定级为“○”。

[0175] [表 2]

[0176]

	雾度	最小反射率(%)	机械强度
实施例 A1	0.47	1.65	○
实施例 A2	0.35	1.55	○
对比实施例 A1	1.96	2.18	×
对比实施例 A2	0.69	2.26	○
对比实施例 A3	0.72	1.91	×

[0177] 从图 13 可以看到,实施例 A1 和 A2 具有优异的低反射性,并且在整个可见光范围

内都具有低反射率。如表 2 所示,实施例 A1 和 A2 相比复合有相同重量比例的中孔二氧化硅细颗粒的对比实施例 A1 至 A3 具有最低雾度和反射率值以及更大的表面强度。这些结果表明更低的反射率可以通过使用中孔二氧化硅细颗粒增加抗反射膜中的空隙量来实现。尽管具有更多的空隙而机械强度没有降低,这是因为颗粒间凸状部的缠绕。实施例 A1 具有最好的雾度结果是因为中孔二氧化硅细颗粒表面上提供有足够的三甲基甲硅烷基,改善了分散性并抑制颗粒在液体分散体和薄膜中聚集,使得中孔二氧化硅细颗粒以分散态排列在膜内。实施例 A2 具有与实施例 A1 相近的雾度值是因为它的颗粒表面上具有十三氟代辛基与甲硅烷基而分散性得到改善,因此抑制颗粒在液体分散体和薄膜中聚集,使得中孔二氧化硅细颗粒以分散态排列在膜内。实施例 A2 的反射率和雾度略低于实施例 A1,这是因为十三氟代辛基在膜内降低了反射率。

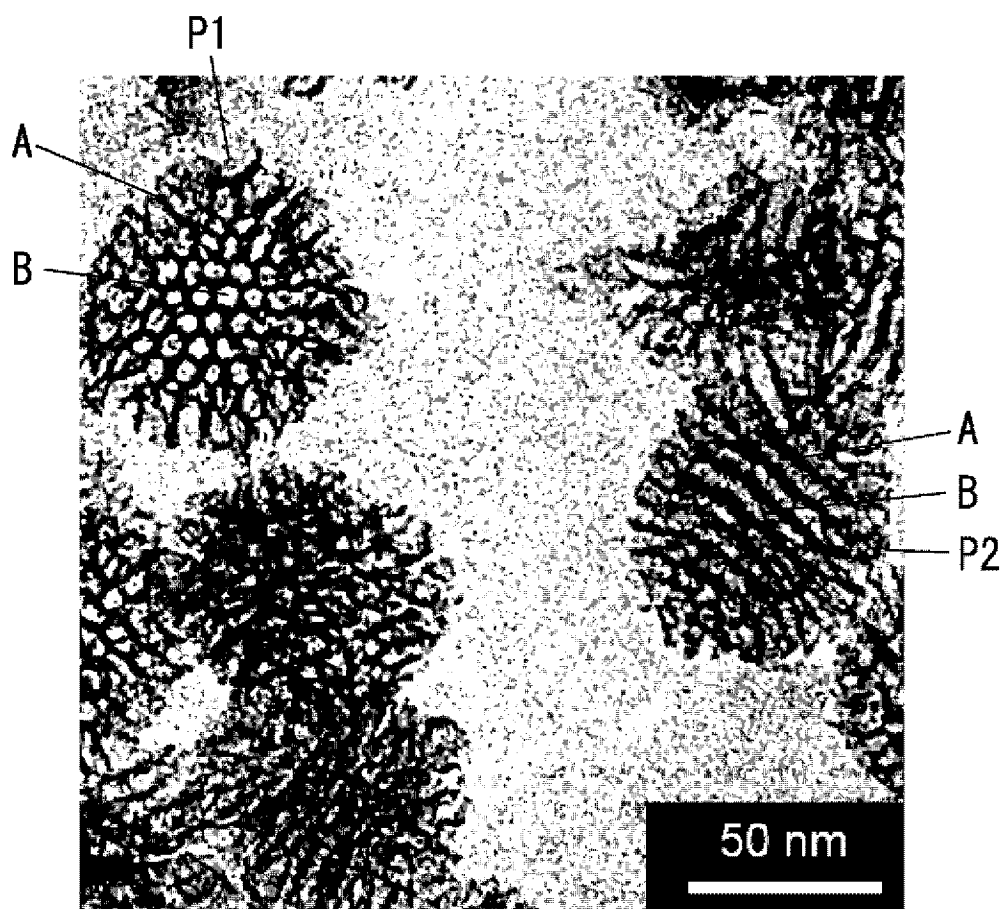


图 1

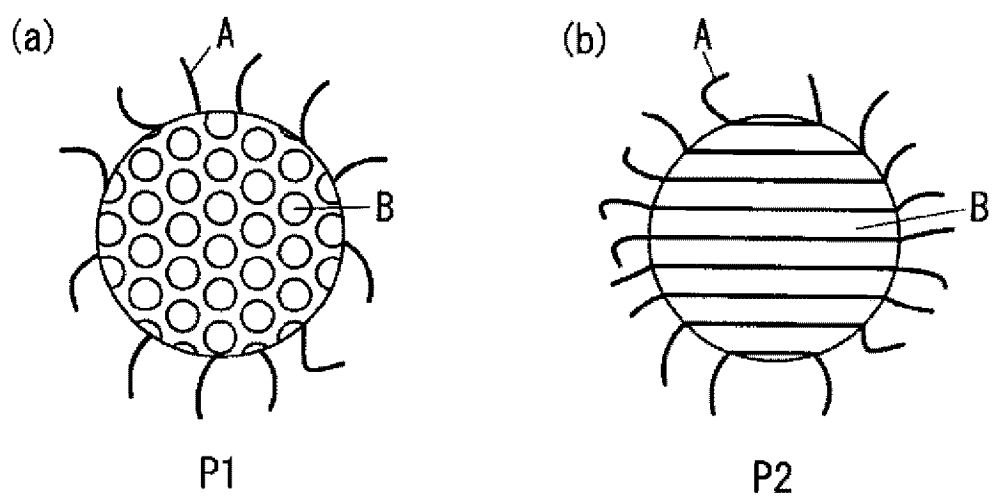


图 2

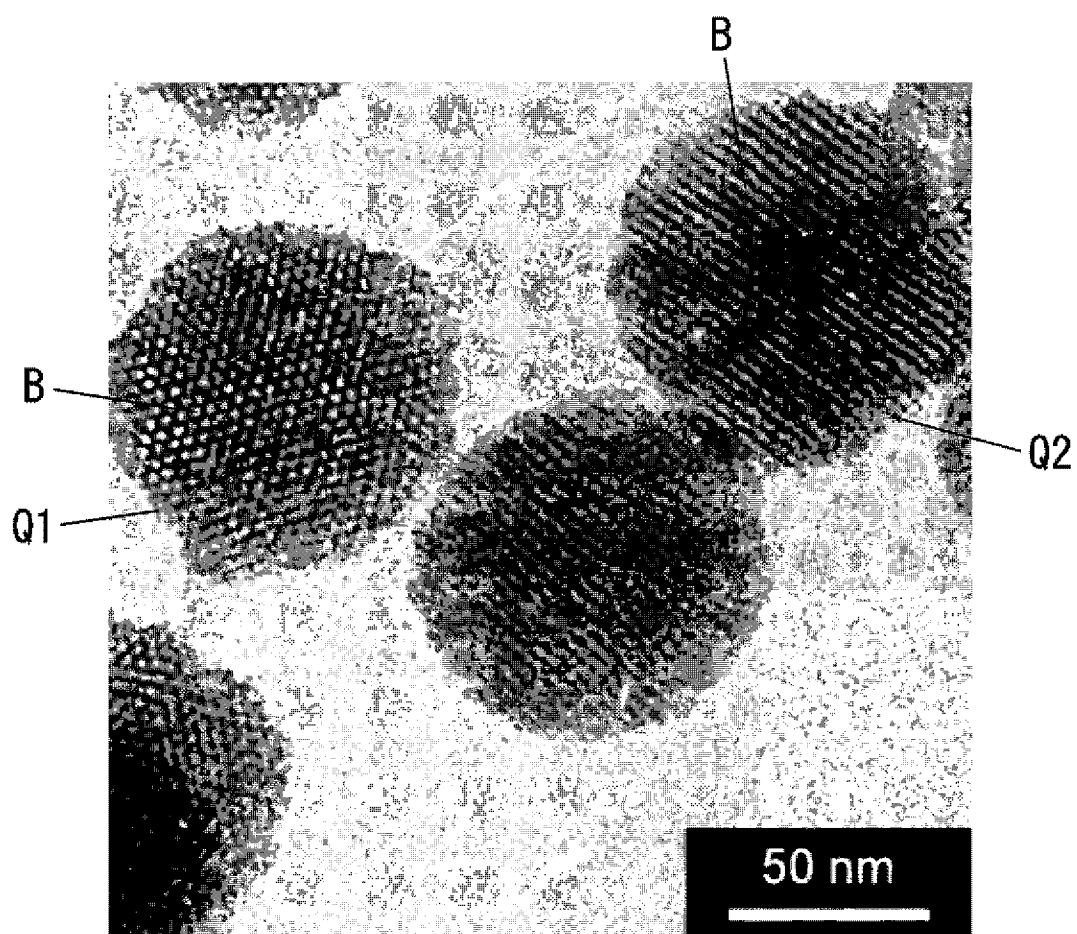
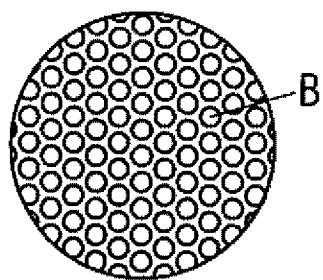


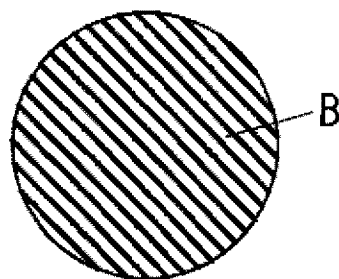
图 3

(a)



Q1

(b)



Q2

图 4

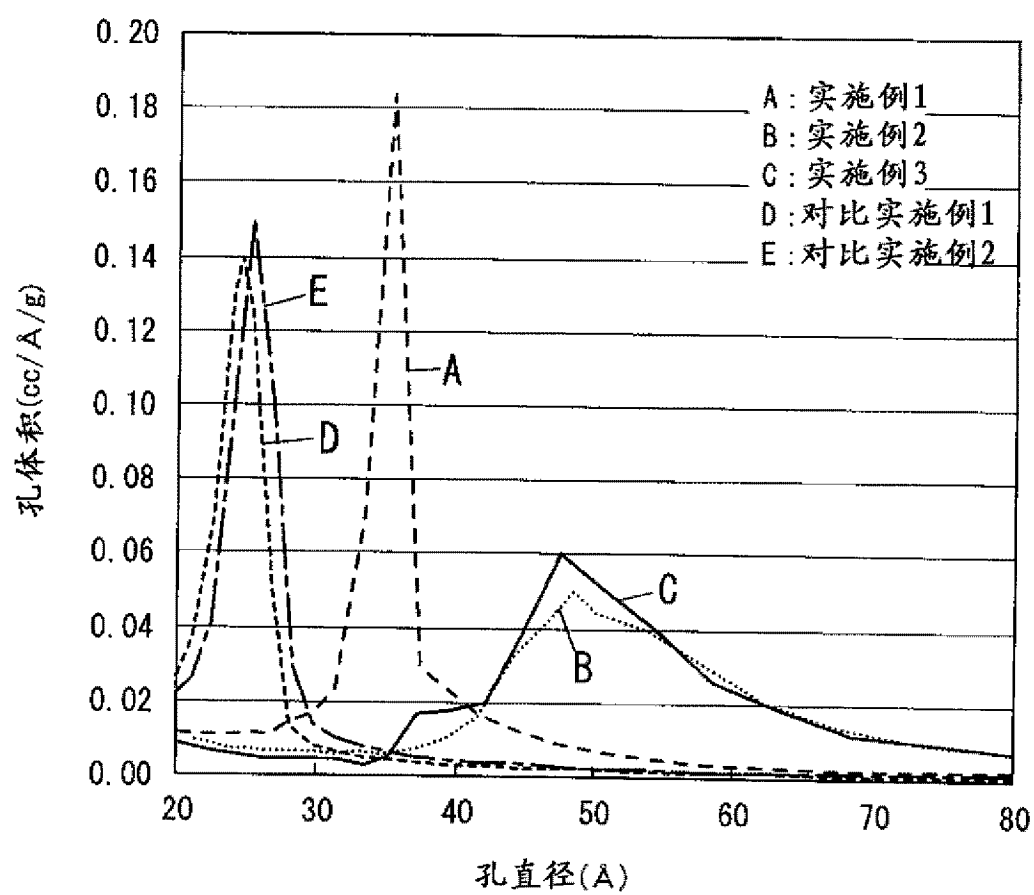


图 5

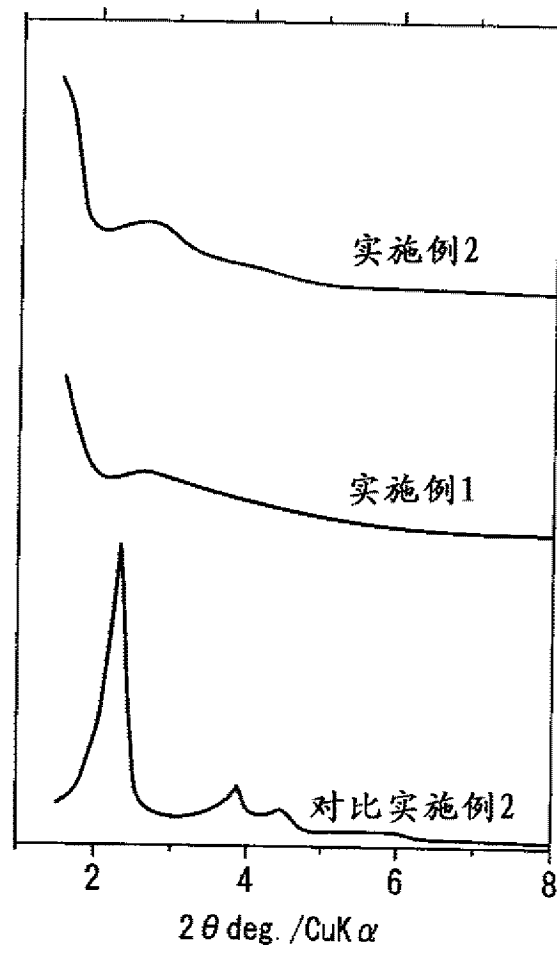


图 6

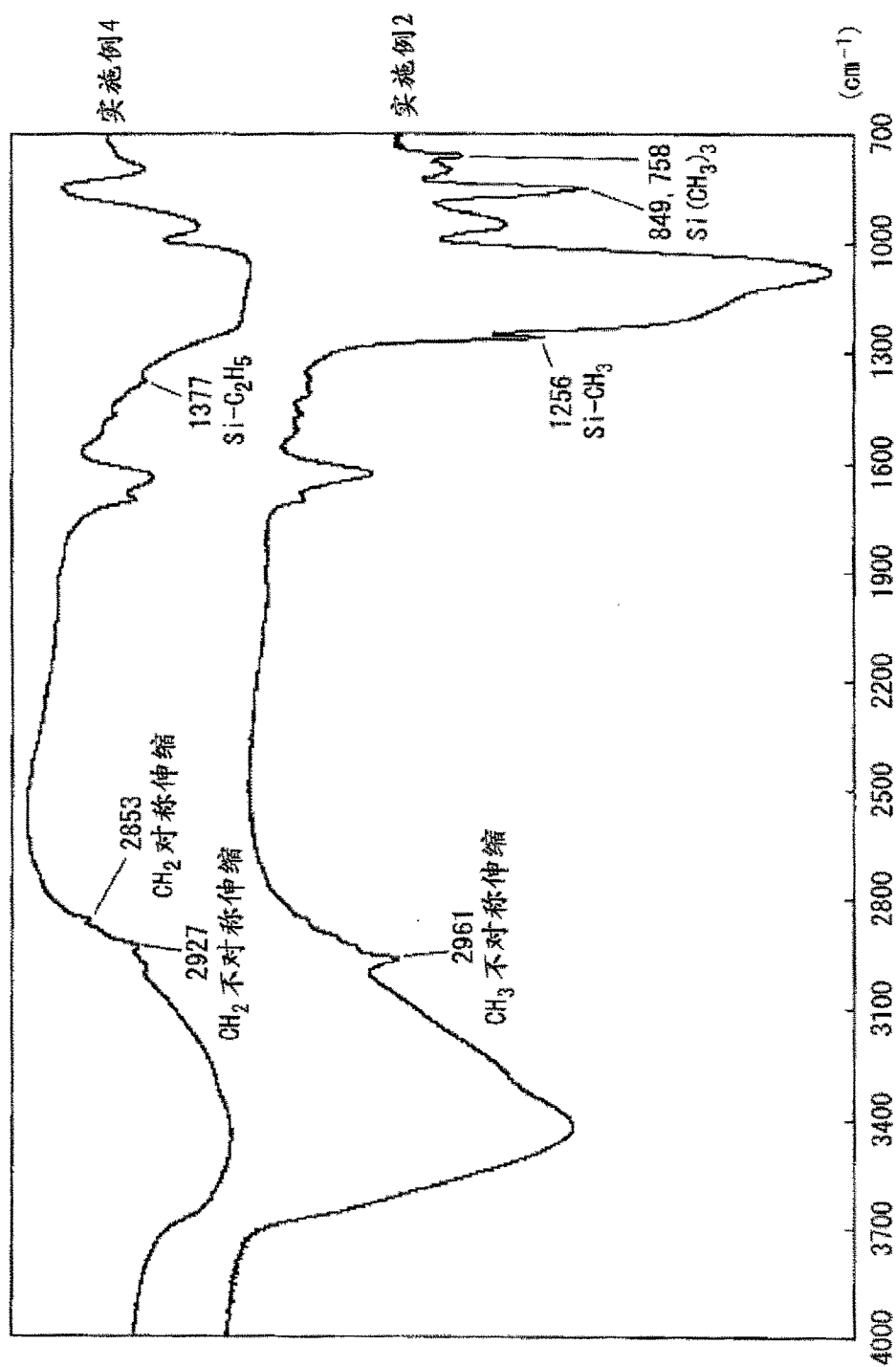


图 7

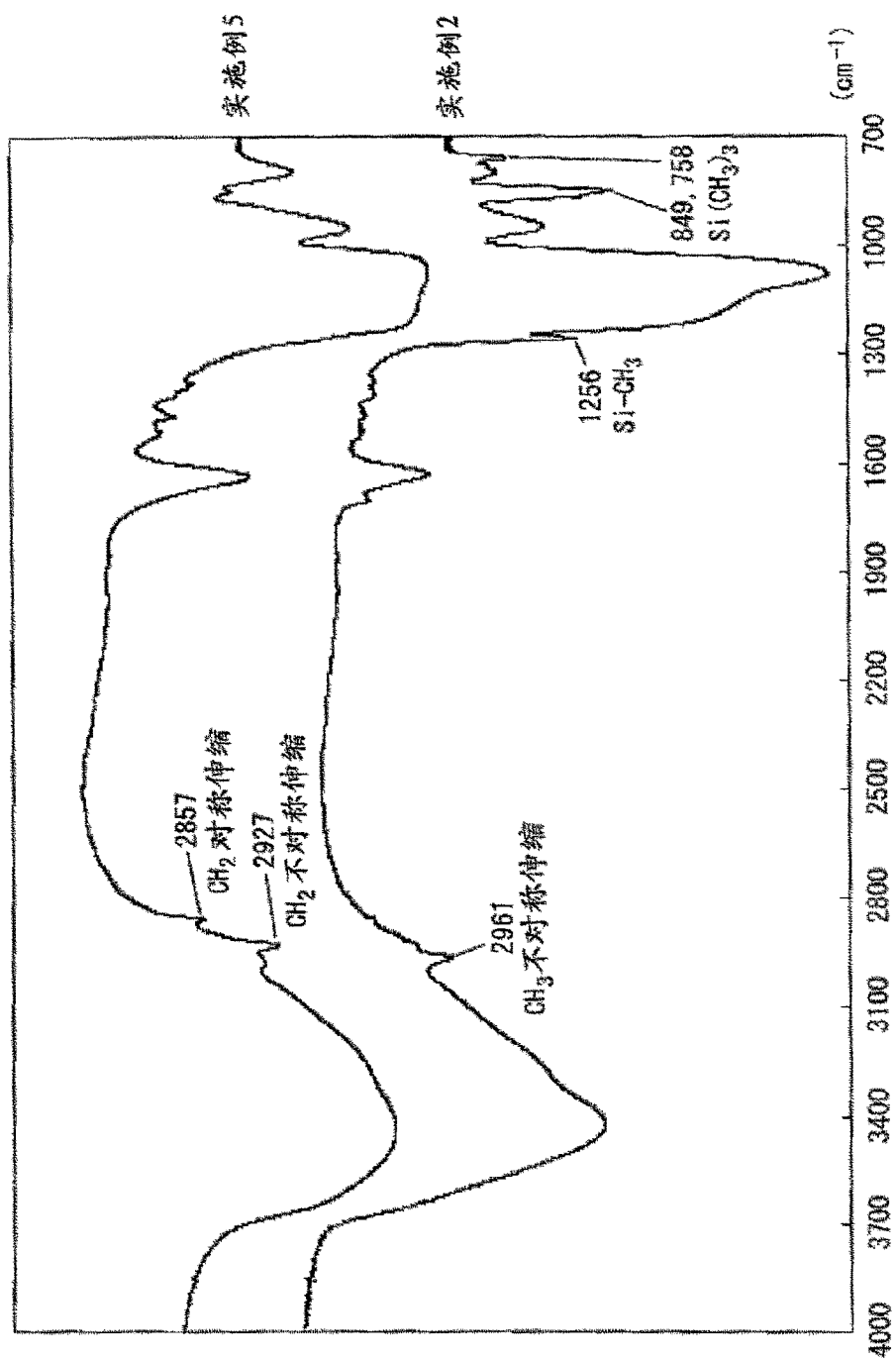


图 8

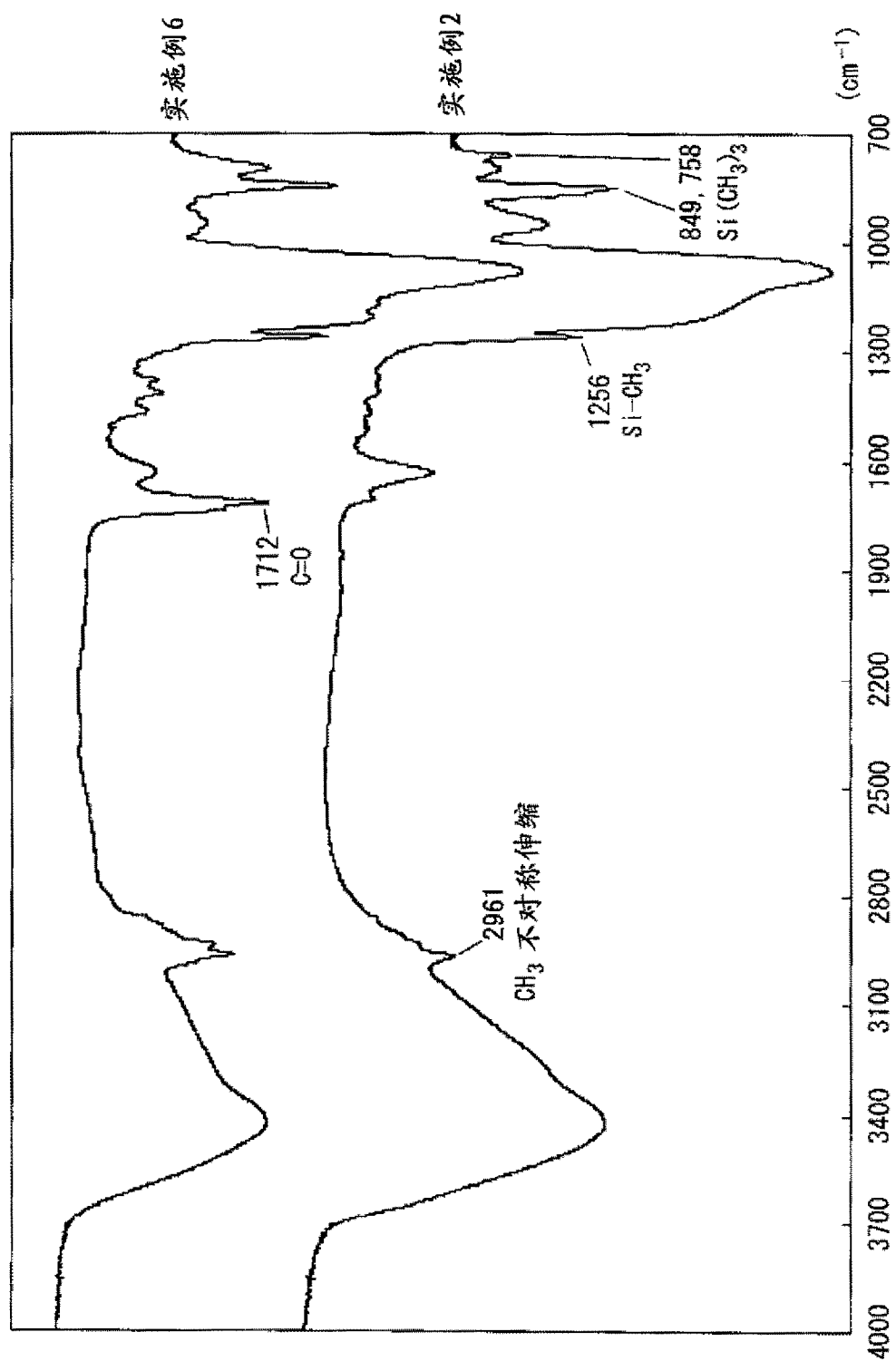


图 9

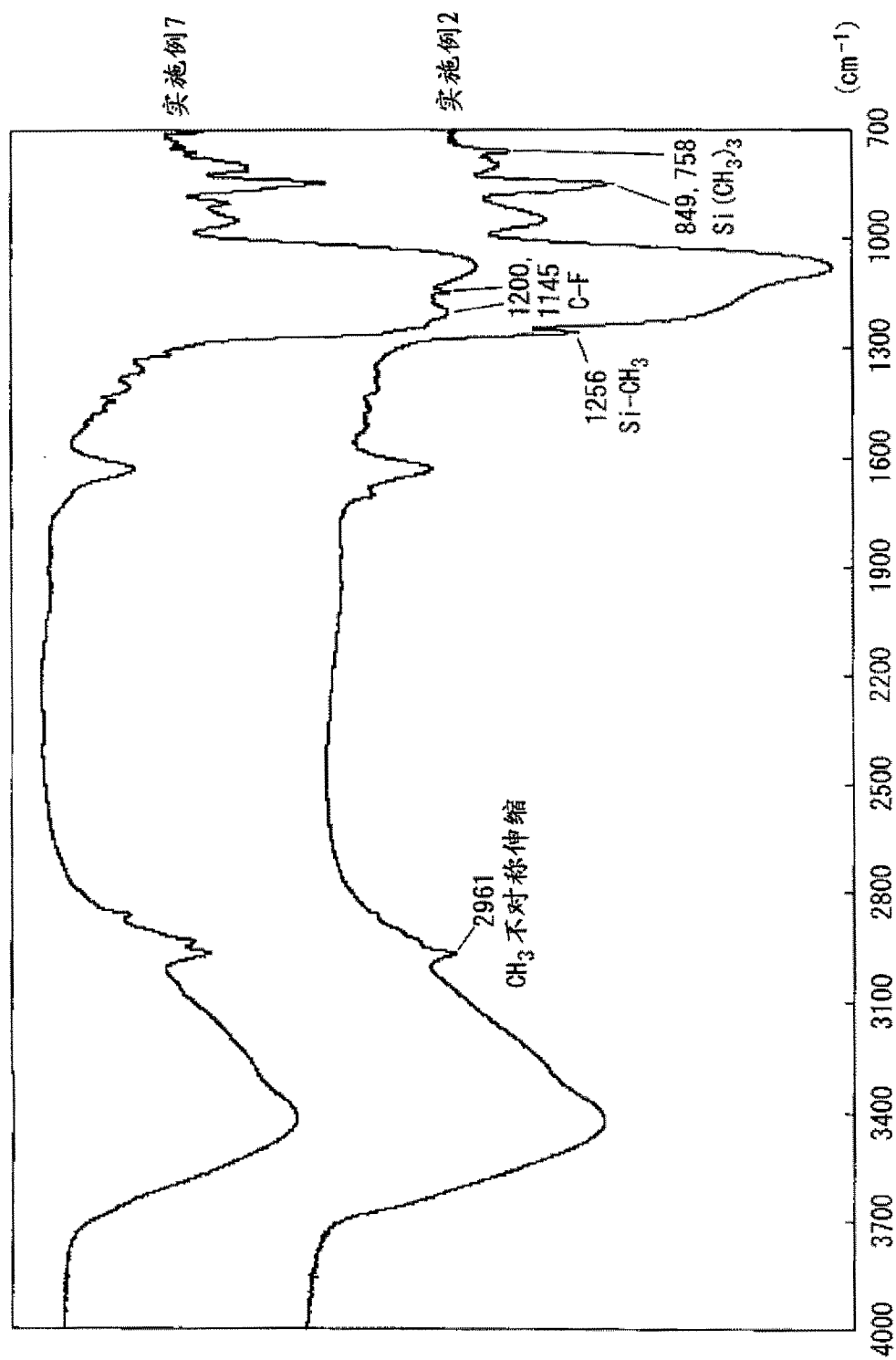


图 10

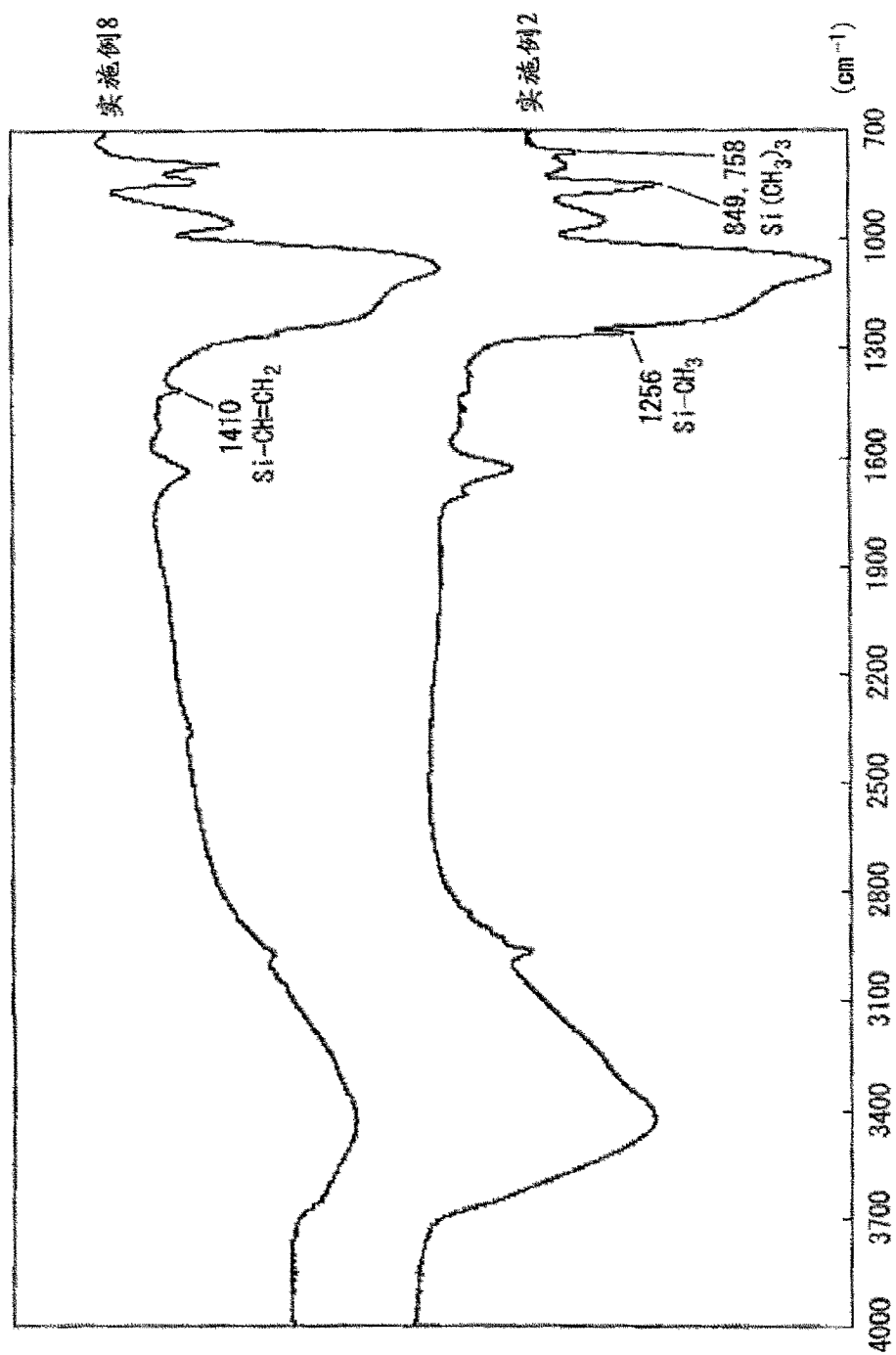


图 11

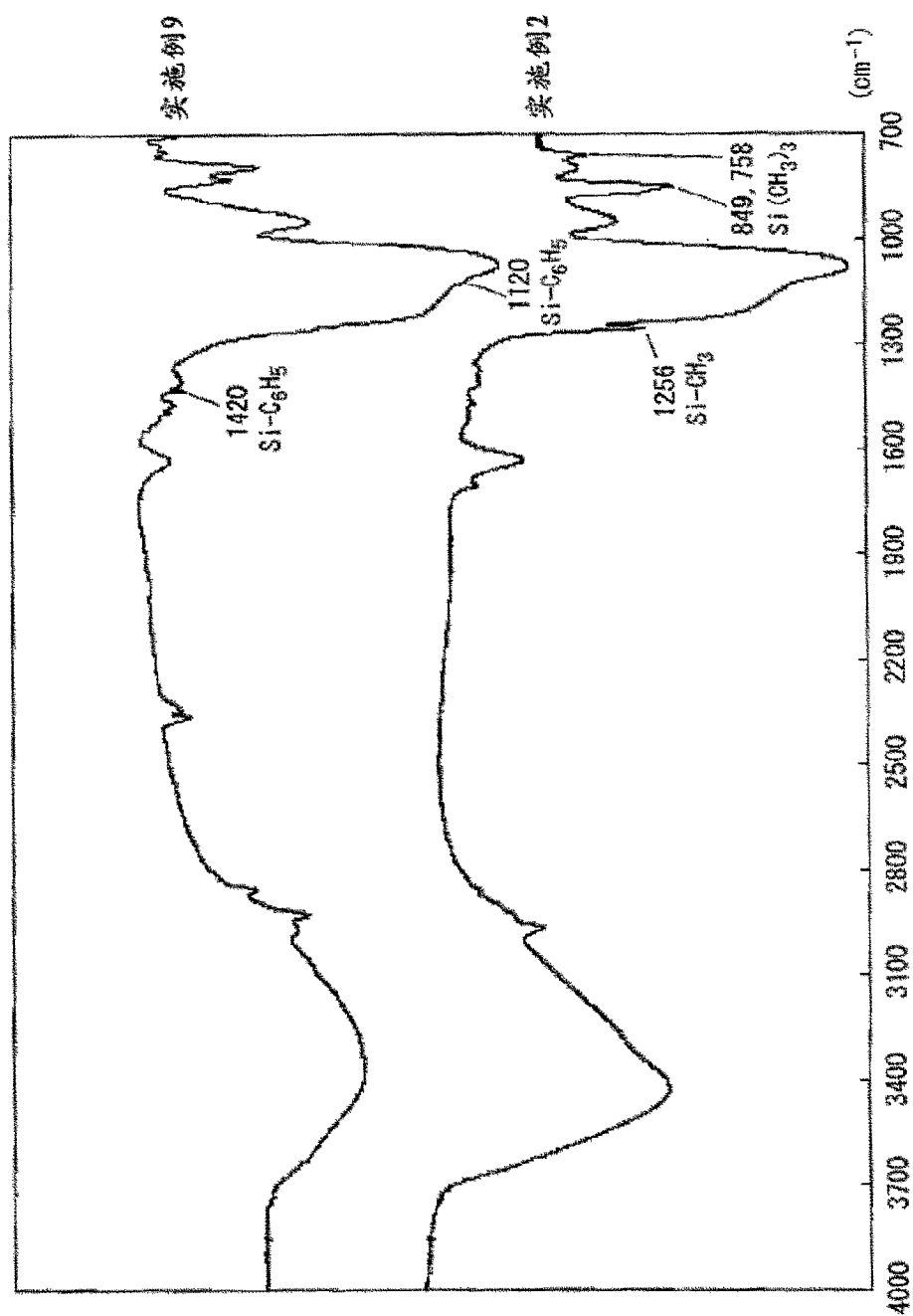


图 12

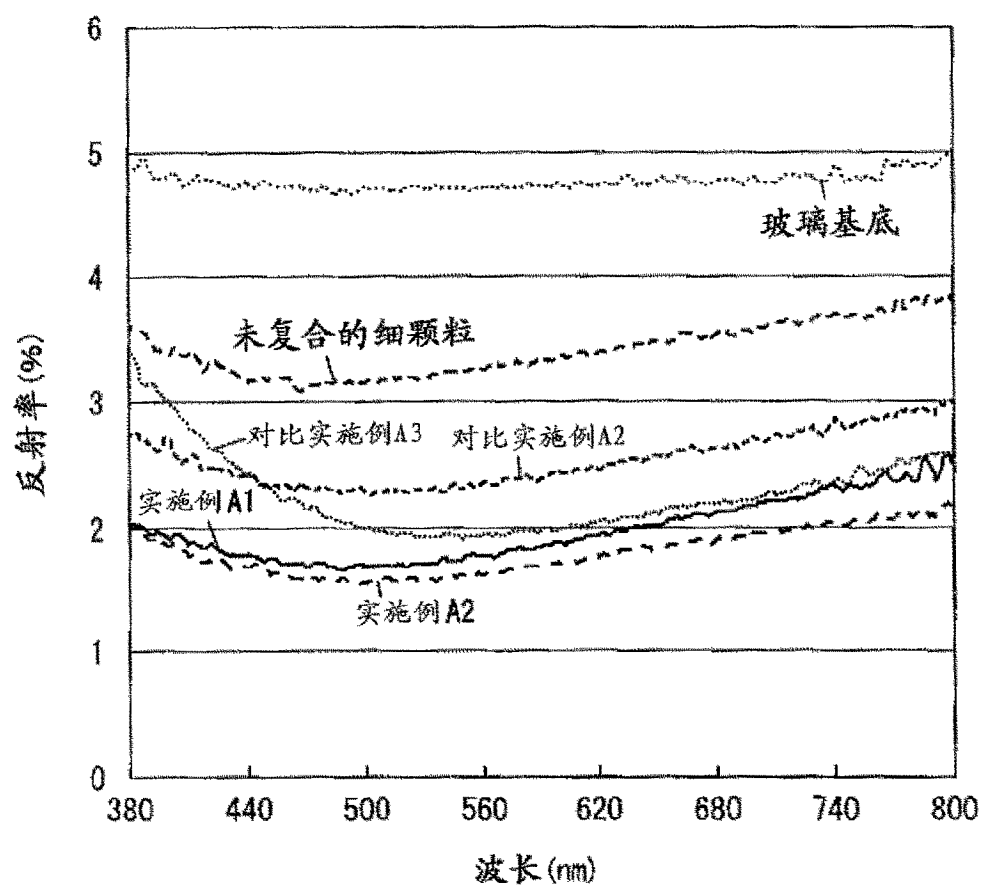


图 13